

明細書

E Lファイバー及び光触媒反応容器

技術分野

- 5 本発明は、有機物や細菌等の分解や殺菌機能を有するE Lファイバー及びかかるE Lファイバーを用いた光触媒反応容器に関する。

背景技術

- 10 近年の環境問題から、有害物質や細菌・ウイルスなどを分解、殺菌する光触媒材料が注目されている。代表的な光触媒は TiO_2 であるが、これは一般には波長が400nm以下の紫外線により光触媒機能を発揮する材料であるため、紫外線の含有量が少ない太陽光線ではほとんど触媒効果を発揮することができない。

- 波長が400nmを超える可視光線でも作用する光触媒材料も開発されている。これは、結晶系がアナターゼ型の TiO_2 にN、S、Mn、Fe、Co、Zn、Cu等をドーピングしたもので、可視光線の吸収を高くしたものであるが、
15 ほとんどの材料は、可視光線でも光触媒機能が作用するようになるものの、紫外線とアナターゼ型 TiO_2 の組み合わせに比べて、性能は1/100程度まで低下してしまう。例外的にイオウ元素をドーピングしたもののみ、大きな性能低下がないと報告されている。（2003年電気化学秋季大会、講演要旨集、電気化学会、322頁参照）
20

- しかしながら、いずれにしてもこれらの光触媒を作用させるには、別途水銀ランプなどの外部光源を使用する必要があり、反応容器のコンパクト化を阻害し、かつ有害物質である水銀を使う必要があった。最近では、水銀ランプの代わりに、紫外線を発光する発光ダイオード（LED）を光源にする場合も出てきてい
25 る。

一方、エレクトロルミネッセンスによって発光するE Lファイバーと呼ばれる発光ファイバーが知られている。図1にその概念構造を示す。1は内部電極、2は内部絶縁層、3は発光層、4は外部絶縁体、5は外部電極、6は保護層である。4の外部絶縁体は不要の場合もある。両電極間に交流電圧を印加することに

より、絶縁体層を通して発光層中をホットエレクトロンと呼ばれるエネルギー状態の高い電子が移動し、これが発光層中の半導体粒子または半導体粒子中に添加された特定のイオンを励起することにより発光が生じる。エレクトロルミネッセンスによって発光するファイバーであることからELファイバーと呼ばれる。一般に市販されているELファイバーは緑や青色の可視光発光ファイバーのみであり、各種イルミネーション等に使用されている。(Plastics, Rubber and Composites Progressing and Applications 1998. Vol. 27, No. 3, 160~165頁参照)

発明の開示

光触媒反応は、粒子の表面でのみ生じる反応であるため、粒子表面に均一に紫外線を照射する必要がある。しかし、

(1) 対象物が気体の場合、光触媒である TiO_2 粒子を反応容器内に浮遊させる必要があるので特別な装置が必要になる。液体の場合、液体内に分散させる必要があるが、この場合、光触媒粒子の交換時に回収することにコストがかかる。

(2) 紫外線は大気中で吸収されやすいため、光源を近づける必要があり、大きな反応容器には適用しにくい。特に、対象物が濁った液体の場合は紫外線の減衰が激しく、外部光源方式は適用できない、などの問題がある。

本発明は、前述のELファイバーを独自の発想により改良し、上記の問題を解決して、有機物や細菌等の分解や殺菌機能を付与できることを見出したものである。

本発明の第一は、主として紫外線発光機能を持つELファイバーであり、波長が400nm以下の紫外線または可視光線発光機能を持つELファイバーであって、ファイバーの断面構造が、半径方向の中心に位置する内部電極と、その周囲に形成された内部絶縁層、発光層、外部電極、及び最表面に形成された保護層からなり、電極間への交流電界印加により発光するELファイバーである。これは、発光層を構成する蛍光体粒子が紫外線を発光するものから構成される。細菌やウイルスなどは紫外線で直接分解や殺菌できる場合がある。特に、254nm

の紫外線は細菌やウイルスのDNAを直接破壊するため広く殺菌ランプとして用いられているため、254nmの紫外線を発光するELファイバーは直接殺菌ランプの代替となる。

本発明の第二は、紫外線または可視光線発光機能を持つELファイバーであり、波長が550nm以下の紫外線または可視光線発光機能を持つELファイバーであって、ファイバーの断面構造が、半径方向の中心に位置する内部電極と、その周囲に形成された内部絶縁層、発光層、外部電極、保護層、および最表面に形成された光触媒機能を持つ粒子層または薄膜からなり、電極間への交流電界印加により発光するELファイバーである。すなわち、ELファイバーと光触媒が一体化したものである。

これは、発光する可視光線または紫外線を光触媒に照射し、光触媒作用により有機物や細菌、ウイルスなどの分解・殺菌を行うものであり、紫外線のみを発光する第一の発明よりも用途が広い。

本発明は、又、上記ELファイバーを用いた光触媒反応容器、さらには、ELファイバーと光触媒繊維を交互に組合せた構造を有する光触媒反応容器である。

図1は本発明を適用するELファイバーであって、1の内部電極は普通の金属でよく、銅線が用いられる。内部絶縁層2は、発光層3に均一に交流電界を印加するためのものであり、通常はシアノレジン等の誘電体樹脂単体を用いるか、あるいは、誘電体樹脂とBaTiO₃等の高誘電率のセラミックス粉末の混合物が用いられる。厚さは数十μmである。外部電極5は、発光層3から放射される紫外線または可視光線が透過しなければならないので、インジウムスズ系の酸化物(ITO)等の透明導電膜が用いられるか、あるいはNiCr合金などを0.1μm以下に薄くしたものが候補となる。

6は保護層であり、発光層3や外部電極5を湿気等の外部環境因子から保護するためのもので、やはり内部から放射される光が透過しなければならない。光が可視光線の場合は通常の透明樹脂でかまわないが、紫外線の場合、紫外線の透過に優れる樹脂を使う必要がある。例えば、三菱レイヨン製のアクリライトがある。また、保護層6自体が光触媒機能を持つ材料であっても構わない。例えば、緻密なTiO₂をスパッタリングでコーティングする等が考えられる。

発光層 3 については、通常の EL ファイバーでは蛍光体粒子が誘電体樹脂中に分散されたものからなり、厚さは数十 μm である。本発明においても、波長が 400 nm を超える可視光線を放射するものでは通常の EL ファイバーと同じでかまわない。しかし、それより短い波長に対しては、誘電体樹脂を使うと長期間の使用により樹脂が劣化する場合があるので、樹脂の代わりに誘電体セラミックスを用いるほうが好ましい。誘電体セラミックスとしては、誘電率の高い BaTiO₃、SrTiO₃、PbTiO₃ 等様々な材料が考えられる。すなわち、誘電体セラミックス中に蛍光体粒子が分散された一種のコアシェル構造の層となる。

最も重要であるのは蛍光体である。本発明品のように、誘電体樹脂と組み合わせることでエレクトロルミネッセンスにより高効率で発光する蛍光体材料としては、ZnS 系材料がよく知られており、一般の EL ファイバー用蛍光体としても用いられている。(Plastics, Rubber and Composites Progressing and Applications 1998. Vol. 27, No. 3, 160~165 頁参照)

図 2 に示すように、ZnS には第二添加元素として Cl や Al がドーピングされる。これらの添加元素は、ZnS の導電帯下にドナー準位を形成する。一方、第一添加元素として Cu や Ag 等がドーピングされる。これらの元素は ZnS の荷電子帯上にアクセプタ準位を形成する。ZnS 中に電子線や紫外線などのエネルギーが照射されると、荷電子帯の電子が導電帯に一旦励起された後、ドナー準位に捕捉される。一方、荷電子帯に新たに生成した正孔はアクセプタ準位に捕捉される。発光は、ドナー準位にある電子がアクセプタ準位にある正孔と再結合することにより生じる。これは、ドナー-アクセプタ (DA) 発光と呼ばれるタイプの発光であり、極めて高い発光効率が得られる発光機構である。(1) 式に示すように、発光波長は、基本的にドナー準位とアクセプタ準位のエネルギー差により決まり、これが大きいほど短波長の発光となる。すなわち、発光のエネルギー $h\nu$ は、

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) - e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r r) \quad (1)$$

ここで、 E_g は ZnS のバンドギャップエネルギー、 E_D はドナーの束縛エネルギー、 E_A はアクセプタの束縛エネルギー、 e は素電荷量、 ϵ_0 は真空の誘電

率、 ϵ_r は比静電誘電率、 r はドナーとアクセプタの距離である。

このような発光機構を持つ ZnS 系蛍光体に関しては、ZnS : Ag、Cl は青色蛍光体、ZnS : Cu、Al は緑色蛍光体として実用化されているので、波長が 450 ~ 550 nm 程度の可視光線を発光させるためには、これらの蛍光体を用いればよい。

(1) 式から、発光波長は主として半導体材料のバンドギャップとドナー、及びアクセプタ準位で決まることが分かる。すなわち、発光波長を短波長にするためには、(1) E_g を大きく、(2) E_D を小さく、(3) E_A を小さくすることが必要となるが、このうち、 E_D は約 0.1 eV でドーピングする元素により大きくは変化しない。また、 E_A は、Ag ドーピングで 0.7 eV であるので、発光波長を短波長化するためには、実質的には E_g を大きくすることが最も重要である。アクセプタ準位を形成する添加元素としては、Cu、Ag、Au、Li、Na、N、As、P、Sb 等がある。ドナー準位を形成する添加元素としては Cl、Al、I、F、Br 等がある。

バンドギャップエネルギー (E_g) を大きくする方法としては、主として2つの方法が考えられる。一つは、母材半導体を ZnS ($E_g = 3.7$ eV) よりもバンドギャップの大きな第二成分の半導体と ZnS との混晶とすることである。第二成分の半導体としては、ZnS と同じ II-VI 族の化合物半導体があり、MgSe ($E_g = 4.0$ eV) や BeSe ($E_g = 4.7$ eV) 等のセレン化物でも構わないが同じ硫化物を選択する方が製法上作製しやすい。例えば、MgS は $E_g = 5.1$ eV、CaS = 4.4 eV、SrS = 4.3 eV であり好ましい。このほか、BaS や BeS も候補であるが、MgS が最も好ましい。

バンドギャップを大きくするもう一つの方法は、ZnS 粒子の大きさをナノサイズまで小さくすることである。粒径低下により量子サイズ効果が発現してバンドギャップは大きくなる。もちろん、上記した混晶の粒径を低下させても構わない。この場合は、ZnS 単体を用いるよりも粒径は大きくても構わないことになる。量子サイズ効果が発現する粒径は E_g や E_A により変わる。

ZnS - 20 mol % MgS では粒径に関わらず発光波長は 400 nm 以下になる。このように MgS 量が多いと粒径の制限は無くなる傾向にあるが、MgS

量が多くなると発光効率は逆に低下する場合もある。これは他の第二成分半導体についても同様である。その意味では、粒径は10nm以下が目安となる。

これらのZnS系蛍光体以外にも、紫外線発光する材料としては、 $Y_2O_3:Gd$ 、 $Si-Y-O-N:Gd$ 、 $ZnF_2:Gd$ など、Gdイオンをドーピングした材料やGaN、ZnO等も候補である。

光触媒材料としては、波長が400nm以下の紫外線または可視光線を使う場合は、通常用いられるアナターゼ、ルチル、あるいはブロッカイト型の TiO_2 で構わない。400nmを超える可視光線では、 TiO_2 にN、S、Mn、Fe、Co、Zn、Cuの少なくとも一種の元素をドーピングすることにより、可視光感応型光触媒として用いることができる。最も好ましいのはSをドーピングしたもので、光触媒活性が最も高い。

上記発明品は、紫外線を直接放射するか、あるいは光触媒機能を発揮することができるコンパクトな光源となるため、外部光源が届かない狭隘部中の流体や、濁度の高い液体を始めとする処理対象物中に設置することにより、効率のよい分解・殺菌装置ができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明を適用できるELファイバーの概念図を示す。

図2は、ZnS系蛍光体の発光機構の説明図である。

図3は、光触媒反応試験の説明図である。

図4は、市販の紫外線発光するLEDを60°間隔で並べた例の説明図である。

図5は、水銀ランプを60°間隔で並べた例の説明図である。

図6は、実施例1のELファイバーで作製した織布の平面図6Aと断面図6Bを示す。

図7は、実施例3の説明図である。

図8は、実施例3との比較例の説明図である。

図9は、同じく実施例3との他の比較例の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例によって本発明を具体的に説明する。

実施例 1

直径 0.1 mm、長さ 1 m の Cu 線を芯電極として用いた。

5 下記粉末を用意した。

(絶縁層形成)

BaTiO₃ : 平均粒径 0.5 μm

樹脂 : 信越化学製 (商品名 : シアノレジン)

(蛍光体)

10 ZnS : Cu、Cl 粉末 平均粒径 0.5 μm (市販)

ZnS : Ag、Cl 粉末 平均粒径 0.5 μm (市販)

ZnS : Ag、Cl 粉末 平均粒径 3 ~ 15 nm

市販の ZnS : Ag、Cl 粉末 (平均粒径 0.5 μm) を遊星ボールミル装置
(ボール径は 50 μm) を用いて、Ar 中、加速度 150 G で各種時間粉碎して

15 得た。

(光触媒)

アナターゼ型 TiO₂ 平均粒径 0.05 μm (市販)

TiO₂ : S 平均粒径 0.05 μm

20 チオウレア (CH₄N₂S) 粉末と Ti (OC₃H₇)₄ をエタノール中で混
合し、白色のスラリー状になるまで減圧濃縮した。その後、600℃で 2 hr 大
気中で焼成して粉末を得た。S のドーピング量は、酸素に対して 2 at % とし
た。

(a) 絶縁層の形成

25 樹脂をシクロヘキサノンに 30 vol % になるように分散して溶解させた。こ
の溶液に BaTiO₃ 粉末を分散した (30 vol %) ものを Cu 線に塗布し、
回転ローラーで厚さ 30 μm に制御して、120℃で 1 hr 乾燥させて絶縁層を
形成した。

(b) 発光層の形成

樹脂をシクロヘキサノンに 30 vol % になるように分散して溶解させたもの

を準備した。この溶液に蛍光体粉末をA r ガス中で分散処理した（3 0 v o l %）ものを（a）の絶縁層表面に塗布し、回転ローラーで厚さ4 0 μ mに制御して、1 2 0 °Cで1 0 h r 乾燥させて発光層を形成した。

（c）外部電極の形成

- 5 スパッタリング装置に設置し、発光層表面にI T O電極を1 3 0 °Cで0 . 2 μ mコーティングした。

（d）保護層の形成

紫外線透過樹脂であるアクリライトの溶融体を塗布し、回転ローラーで厚さ1 0 0 μ mコーティングした。

- 10 （e）光触媒層の形成

光触媒粒子をアルコールに分散させた液を用意し、このE Lファイバーを浸漬後、引き上げてE Lファイバー表面にT i O₂ 粒子をコーティングした。

（f）評価

（1）発光効率

- 15 光触媒層をコーティング前のE Lファイバーの芯電極とI T O電極間に1 5 0 V、4 0 0 H z の交流電界を印加した。発光の輝度を輝度計または紫外線照度計で測定し、投入電力から発光効率を計算した。

（2）光触媒反応実験

- 20 T i O₂ コーティングした長さ1 mのE Lファイバーを5 0 0 本束ねた後、直径5 0 c m、長さ1 mの反応容器内に設置した。図3のように容器の片方から濃度1 0 0 p p mのトリクロロエチレンを含む水を導入し、別の出口から排出しながら循環させた。水を意図的に着色するために、予め墨汁液を水の5 %添加して濁度の高い液体とした。この時、全ての芯電極とI T O電極間に1 5 0 V、4 0 0 H z の交流電界を印加した。トリクロロエチレンが完全に分解するまでの時間
25 を測定した。

比較として、市販の紫外線発光するL E D（発光波長3 6 0 n m、出力5 0 m W）を、6 0 ° 間隔で並べたもの（図4）、および、水銀ランプ（発光波長2 5 4 n m、出力1 0 0 m W）を6 0 ° 間隔で、9 0 m mピッチで並べたもの（図5）を作製し、上記のアナターゼ型T i O₂ 粒子1 0 0 g を反応容器中の液体に

分散させ、容器の外から紫外線を照射して分解までの時間を測定した。

結果を表 1 に示す。

表 1

第一半導体材料	第二半導体材料	第二半導体材料量(mol%)	ドーパ種	アクセプタ種	粉碎時間(hr)	絶縁層	蛍光体粒径(nm)	発光波長(nm)	発光効率(lm/W)	光触媒	分解までの時間(hr)
ZnS	なし	0	Cl	Cu	市販	ｼｱﾙﾐﾝ+BaTiO ₃	500	533	9.2	TiO ₂ :S	20.1
ZnS	なし	0	Cl	Ag	市販	ｼｱﾙﾐﾝ+BaTiO ₃	500	439	9.1	TiO ₂ :S	9
ZnS	なし	0	Cl	Ag	2	ｼｱﾙﾐﾝ+BaTiO ₃	20	437	9.7	TiO ₂ :S	8.9
ZnS	なし	0	Cl	Ag	8	ｼｱﾙﾐﾝ+BaTiO ₃	5	414	9.8	TiO ₂ :S	8.6
ZnS	なし	0	Cl	Ag	12	ｼｱﾙﾐﾝ+BaTiO ₃	3.5	391	10.5	ｱﾀｰ-ﾃﾞ	5
ZnS	なし	0	Cl	Ag	12	ｼｱﾙﾐﾝ+BaTiO ₃	3	377	10.4	ｱﾀｰ-ﾃﾞ	1.1
ZnS	なし	0	Cl	Ag	12	ｼｱﾙﾐﾝ+BaTiO ₃	3.5	391	10.5	TiO ₂ :S	5.3
ZnS	なし	0	Cl	Ag	12	ｼｱﾙﾐﾝ+BaTiO ₃	3	377	10.4	TiO ₂ :S	1.2
	GaN系LED							360	40	ｱﾀｰ-ﾃﾞ	100<
	低圧水銀灯							254	80	ｱﾀｰ-ﾃﾞ	100<

外部光源方式では、最大100hrまで行ったが、トリクロロエチレンは完全に分解できなかった。これは、液体の透明度が低く、紫外線が容器内部まで十分に侵入しないため、光触媒が十分に作用しないためと考えられる。

一方、本発明品を用いると分解が起こった。波長が400nmを超える可視光線でも、光触媒として TiO_2 : Sを用いると分解できる。また、紫外線を用い、さらに紫外線波長が短いほど分解能力は高かった。これは、短波長ほど光触媒を十分に励起できるためと考えられる。

実施例2

直径0.1mm、長さ1mのCu線を芯電極として用いた。

10 下記粉末を用意した。

(絶縁層形成)



(蛍光体)

15 $\text{ZnS}-\text{MgS}:\text{Ag}$ 、Cl粉末 平均粒径3~15nm

市販の $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、Cl粉末(平均粒径0.5 μm)にMgS粉末(平均粒径0.5 μm)を所定量混合し、遊星ボールミル装置(ボール径は40 μm)を用いて、Ar中、加速度144Gで各種時間粉碎して得た。

(a) 絶縁層の形成

20 $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$ と $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のアルコール溶液をそれぞれ蒸発させてCVD反応器に導入した。一方、別系統から酸素を導入し、温度900℃、圧力0.04MPaで2hr反応させて、Cu芯電極表面に BaTiO_3 を厚さ20 μm コーティングした。

(b) 発光層の形成

25 Arガス中で、 $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$ と $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の等モルに混合したアルコール溶液(濃度0.2mol/l)中に蛍光体粉末を分散させた溶液中に絶縁層形成後の試料を浸漬して引き上げ、大気中900℃で30分焼成した。これを30回繰り返し、蛍光体粒子が BaTiO_3 中に分散した発光層を厚さ20 μm 形成した。

(c) 外部電極の形成

スパッタリング装置に設置し、発光層表面にITO電極を530℃で0.2 μmコーティングした。

(d) 光触媒を兼ねる保護層の形成

- 5 スパッタリング法により、600℃でアナターゼ型TiO₂又はSを酸素に対して2at%ドーピングしたTiO₂：Sをそれぞれを厚さ5 μm形成して保護層とした。

(f) 評価

(1) 発光効率

- 10 光触媒層をコーティング前のELファイバーの芯電極とITO電極間に200V、300Hzの交流電界を印加した。発光の輝度を輝度計または紫外線照度計で測定し、投入電力から発光効率を計算した。

(2) 光触媒反応実験

- 15 長さ1mのELファイバーを500本束ねた後、直径50cm、長さ1mの反応容器内に設置した。図2のように容器の片方から濃度180ppmのアセトアルデヒドを含む水を導入し、別の出口から排出しながら循環させた。水を意図的に着色するために、予め墨汁液を水の10%添加して濁度の高い液体とした。この時、全ての芯電極とITO電極間に200V、300Hzの交流電界を印加した。アセトアルデヒドが完全に分解するまでの時間を測定した。

- 20 結果を表2に示す。

表 2

第一半導 体材料	第二半導体 材料	第二半導体 材料量(mol%)	ドナー 種	アクセプタ 種	粉碎時間 (hr)	絶縁層	蛍光体粒径 (nm)	発光波長 (nm)	発光効率 (lm/W)	光触媒	分解まで の時間(hr)
ZnS	MgS	20	Cl	Ag	4	BaTiO ₃	8.7	399	10.9	アタターゼ	13.9
ZnS	MgS	40	Cl	Ag	4	BaTiO ₃	8.7	373	11.6	アタターゼ	2.2
ZnS	MgS	50	Cl	Ag	4	BaTiO ₃	8.7	360	12	アタターゼ	0.6
ZnS	MgS	20	Cl	Ag	4	BaTiO ₃	8.7	399	10.9	TiO ₂ :S	6.8
ZnS	MgS	40	Cl	Ag	4	BaTiO ₃	8.7	373	11.6	TiO ₂ :S	1
ZnS	MgS	50	Cl	Ag	4	BaTiO ₃	8.7	360	12	TiO ₂ :S	0.88

蛍光体を $ZnS-MgS$ 混晶系とすることにより、発光波長はより短くなり、分解速度も向上した。絶縁層や発光層中の誘電体を高誘電率の $BaTiO_3$ にすることにより、高い発光効率が得られた。

保護層として TiO_2 を用いても光触媒機能が発揮できた。

5 実施例 3

実施例 1 の EL ファイバーを、3 mm ピッチで二次元朱子織りにして、500 mm × 500 mm サイズの織布を作製した。図 6 A は平面図、図 6 B は断面図を示す。

光触媒繊維からなる織布（宇部興産製）を 500 mm × 500 mm に裁断したものを用意した。

EL ファイバー織布と光触媒織布を交互に重ねて各 50 層積層して、光触媒デバイスを作製した。

これを、図 7 の容器（500 mm × 500 mm の断面積を持つ厚さ 70 mm の反応容器）内に設置した。ダイオキシンの一種である 2, 3', 4, 4', 5-Pc-CB を水に溶解させて、濃度が 100 pg/l の溶液を 30 l 調製した。この時、水を意図的に着色するために、予め墨汁液を水の 10 % 添加して濃度の高い液体としたものを調製した。

これを流速 2.5 l/min で循環させながら、電極間に 200 V、500 Hz の交流電界を印加した。ダイオキシンが完全に分解するまでの時間を最大で 1000 hr まで測定した。

比較として、光触媒織布のみを 50 層重ねたものを同じ容器内に設置し、容器の外に設置した市販の紫外線発光する LED（発光波長 360 nm、出力 50 mW）を 35 mm ピッチで並べたもの（図 9）、および、水銀ランプ（発光波長 254 nm、出力 100 mW）を 35 mm ピッチで並べたもの（図 8）を作製し、容器の外から照射して分解までの時間を測定した。

結果を表 3 に示す。

表 3

第一半導体材料	第二半導体材料	第二半導体材料量(mol%)	ドナー種	アクセプタ種	粉碎時間(hr)	絶縁層	蛍光体粒径(nm)	発光波長(nm)	発光効率(lm/W)	光触媒	墨汁液添加	分解までの時間(hr)
ZnS	なし	0	Cl	Ag	18	シリルジシリン+BaTiO ₃	2.5	355	10.4	アタターゼ	あり	34
ZnS	なし	0	Cl	Ag	18	シリルジシリン+BaTiO ₃	2.5	355	10.4	アタターゼ	なし	8
GaN系LED												
低圧水銀灯												
GaN系LED												
低圧水銀灯												
								360	40	アタターゼ	あり	100<
								254	80	アタターゼ	あり	100<
								360	40	アタターゼ	なし	18
								254	80	アタターゼ	なし	11

本発明品は、外部光源方式よりも分解時間が短かった。特に高濁度の液を処理した場合にその差が大きかった。これは、外部光源方式では、放射された光が汚濁源によって吸収されてしまうためと考えられる。濁度が低い場合も本発明品が分解までの時間が短かった。これは、光触媒織布を積層した場合、外部電源方式では、内部の織布まで均一に光が到達しないためと考えられる。一方、本発明品は、光触媒織布の近傍に光源が存在するために、積層数にかかわらず全ての光触媒織布が均一に働くためと考えられる。

産業上の利用可能性

10 本発明品は、交流電圧印加等により紫外線を発光させることができるファイバーである。本発明品を汚濁流体中に設置して作動させることにより、紫外線ランプや紫外線LEDなどの外部紫外線光源を用いなくても光触媒反応を効率よく起こすことができる。特に、外部光源では処理できない紫外線の吸収が激しい汚濁流体の場合でも効率よく光触媒反応を起こすことができるようになる。

15 本発明品を用いた光触媒反応容器は、有機物の分解・細菌等の殺菌が可能なため、大気中の汚染物質となる NO_x 、 SO_x 、COガス、ディーゼルパーティキュレート、花粉、埃、ダニ等の分解除去、下水中に含まれる有機化合物の分解除去、一般の細菌、ウイルス等の殺菌光源、化学プラントで発生する有害ガスの分解、臭い成分の分解、超純水製造装置における殺菌光源等、様々な分野に応用できる。

20 また、セラミックフィルタ、光触媒シート、光触媒織布などと組み合わせることもできる。例えば、予め光触媒を担持させたセラミックスハニカムフィルタのセル内に本発明品を設置することで、セラミックフィルタの分離機能と光触媒機能の両方の機能をもたせることもできる。本発明品を光触媒織布中に編み込むように設置するなどの方法もある。これにより、自動車排ガス処理用ハニカム材、空気清浄機用フィルター、下水濾過フィルター、各種浄水器、温泉の殺菌、防虫剤にも応用可能である。

請求の範囲

1. 波長が400nm以下の紫外線または可視光線発光機能を持つELファイバーであって、ファイバーの断面構造が、半径方向の中心に位置する内部電極と、
5 その周囲に形成された内部絶縁層、発光層、外部電極、及び最表面に形成された保護層からなり、電極間への交流電界印加により発光することを特徴とするELファイバー。
2. 発光層と外部電極間に外部絶縁層が形成された請求項1記載のELファイバー。
- 10 3. 波長が550nm以下の紫外線または可視光線発光機能を持つELファイバーであって、ファイバーの断面構造が、半径方向の中心に位置する内部電極と、その周囲に形成された内部絶縁層、発光層、外部電極、保護層、及び最表面に形成された光触媒機能を持つ材料の粒子層または薄膜からなり、電極間への交流電界印加により発光することを特徴とするELファイバー。
- 15 4. 発光層と外部電極間に外部絶縁層が形成された請求項3記載のELファイバー。
5. 保護層自体が光触媒機能を持つ材料である請求項3又は4記載のELファイバー。
6. 光触媒機能を持つ材料が、 TiO_2 及び/又は TiO_2 にN、S、Mn、Fe、Co、Zn、Cuの少なくとも一種の元素がドーピングされたものである請求
20 項3～5のいずれか一項に記載のELファイバー。
7. 発光層が、可視光線または紫外線発光機能を持つ蛍光体粒子を誘電体樹脂または誘電体セラミックスの少なくとも一種を含むマトリックス中に分散した構造を持つ請求項1～4のいずれか一項に記載のELファイバー。
- 25 8. 発光層を構成する蛍光体が、ZnSを第一の主成分とし、第二成分としてI-III族化合物半導体を一部含む、または含まない半導体中に、アクセプタ準位を形成する第一添加元素と、ドナー準位を形成する第二添加元素を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のELファイバー。
9. 第一添加元素がCu、Ag、Au、Li、Na、N、As、P、Sbの少な

くとも一種であり、第二添加元素がC l、A l、I、F、B rの少なくとも一種である請求項8記載のE Lファイバー。

10. 第一添加元素がA gである請求項8記載のE Lファイバー。

5 11. 第二成分の半導体がM g S、C a S、S r S、B e S、B a Sの少なくとも一種を含む請求項8記載のE Lファイバー。

12. 発光層を構成する蛍光体の平均粒径が10nm以下である請求項1～4のいずれか一項に記載のE Lファイバー。

13. 請求項1～4のいずれか一項に記載のE Lファイバーを用いた光触媒反応容器。

10 14. 請求項1～4のいずれか一項に記載のE Lファイバーと、光触媒繊維を交互に組合せた構造を有する光触媒反応容器。

1/9

FIG. 1

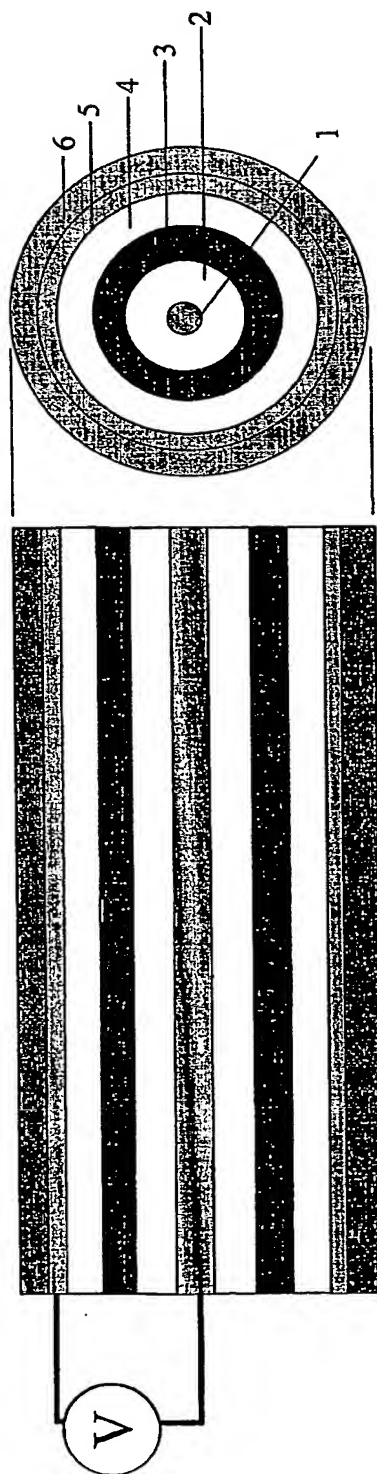


FIG. 2

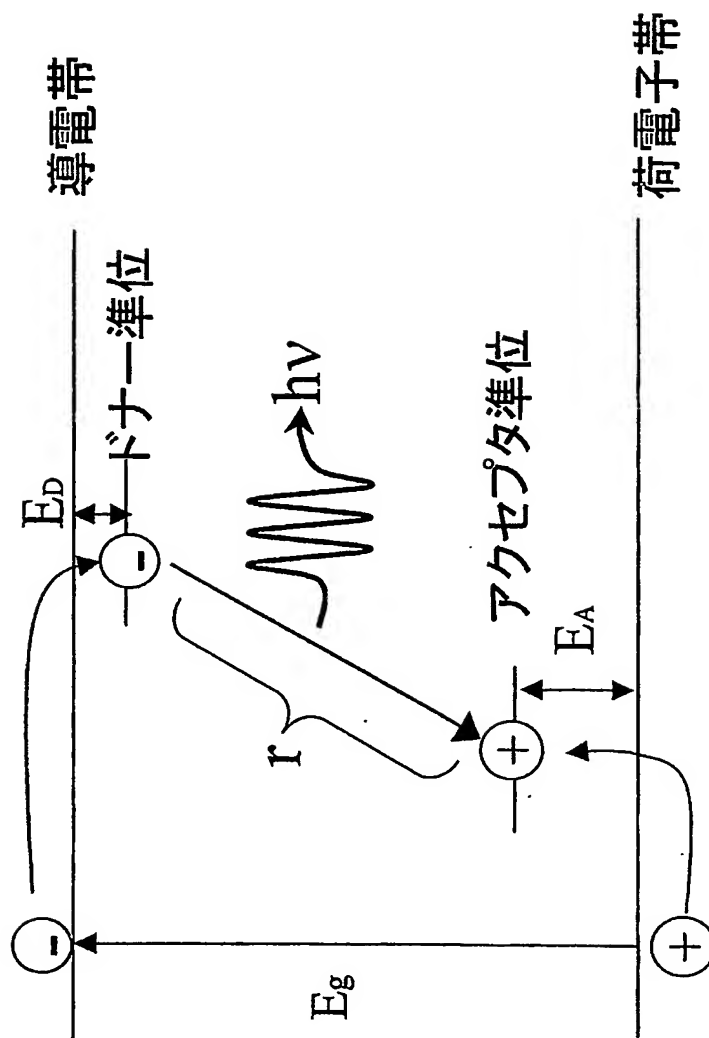


FIG. 3

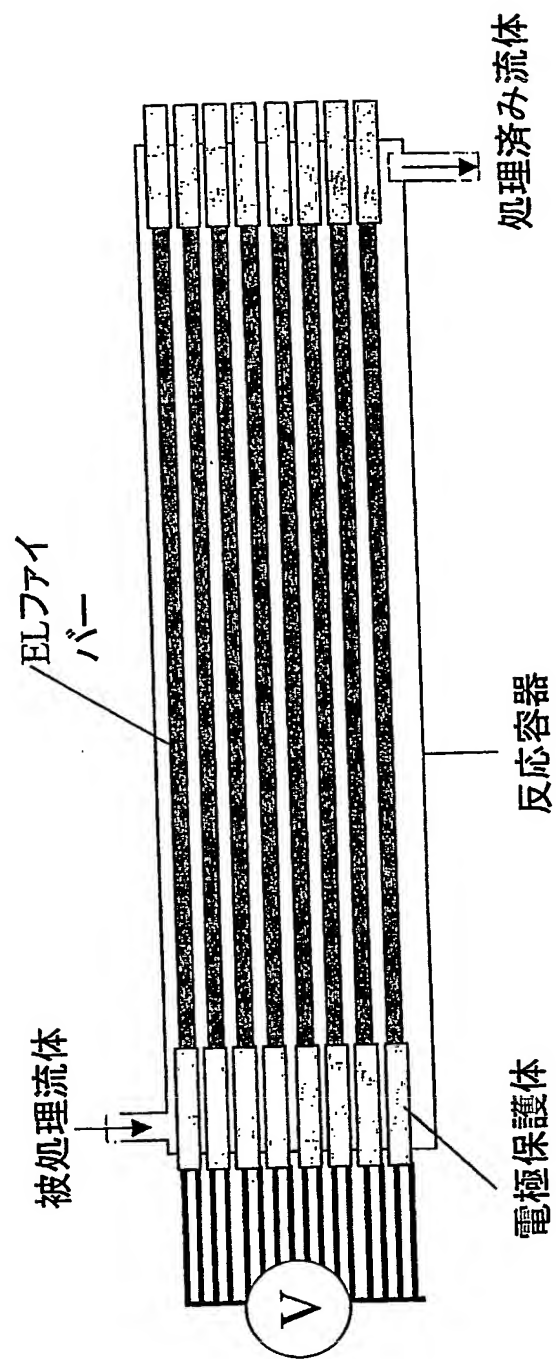


FIG. 4

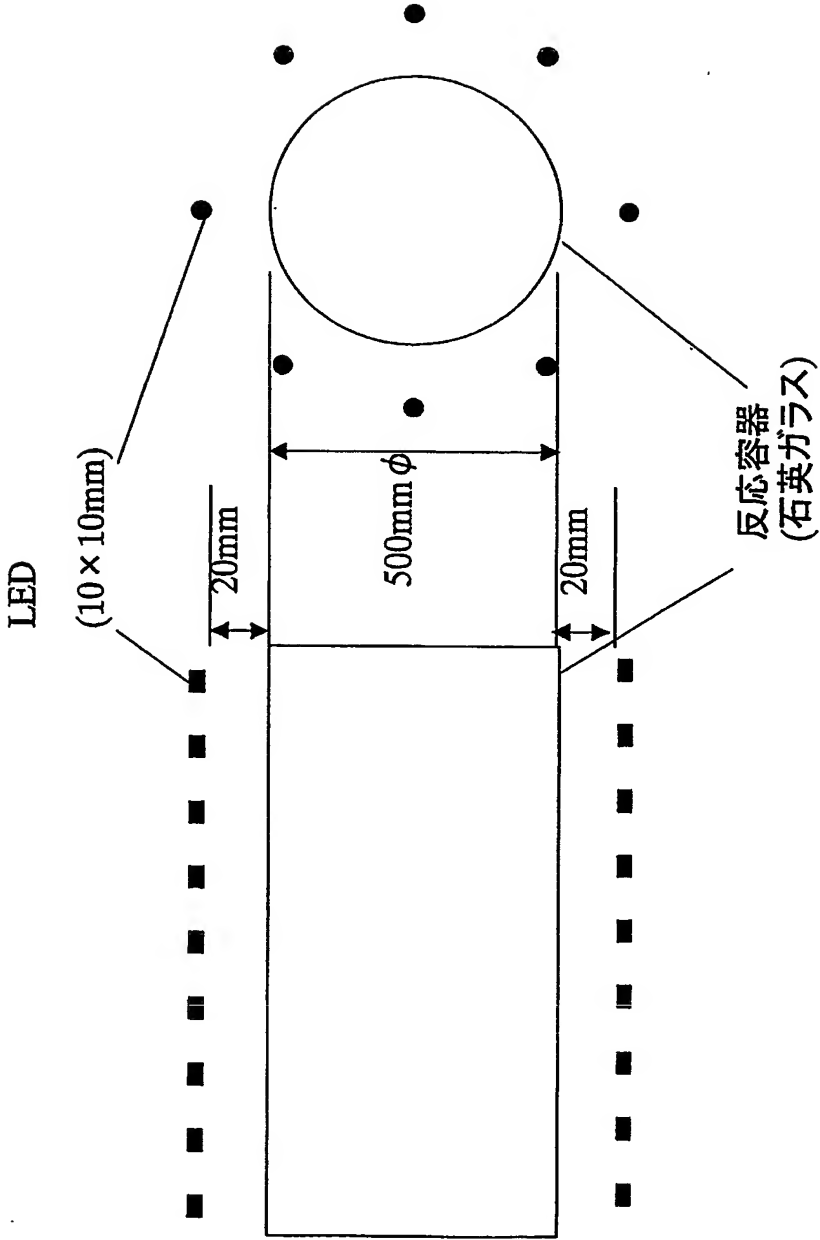
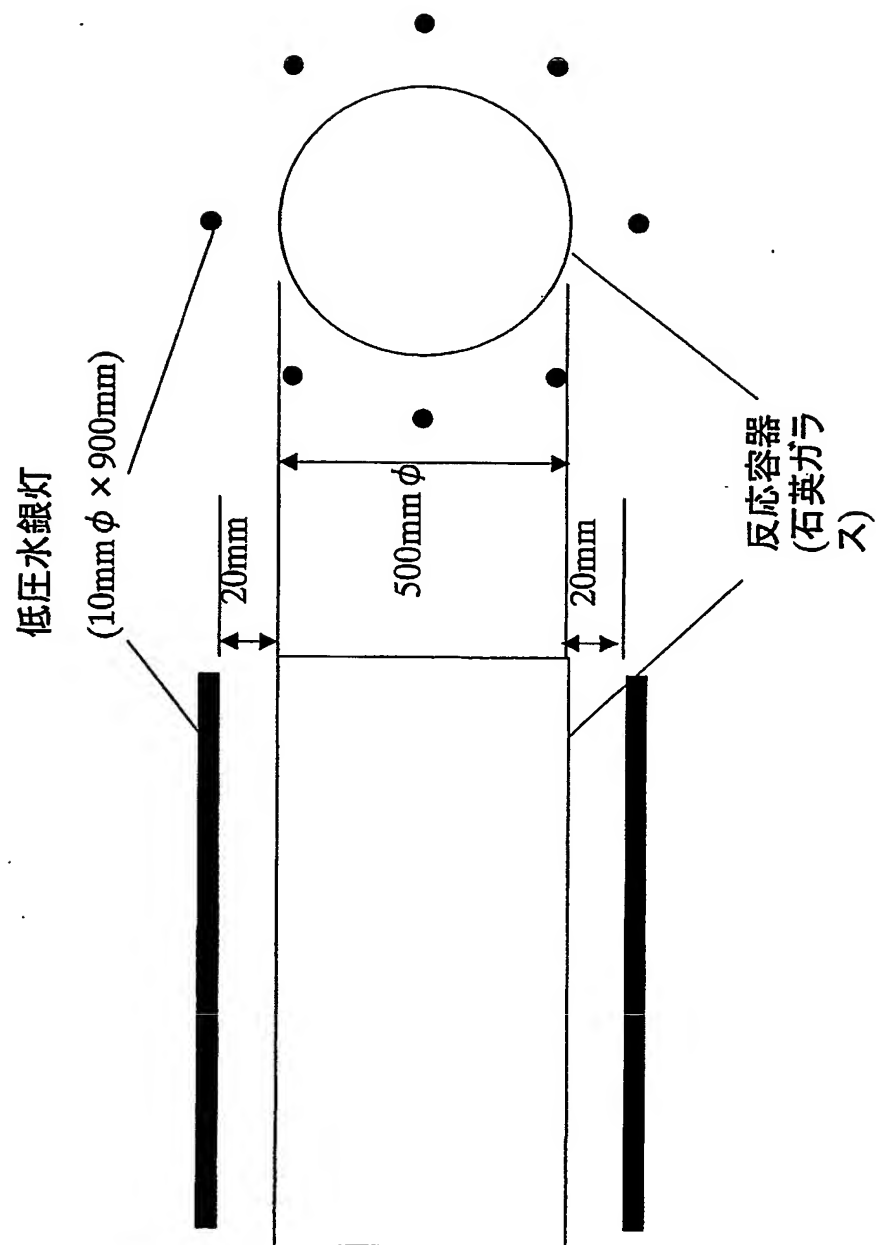


FIG. 5



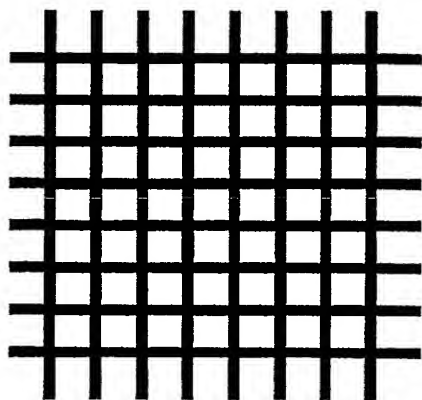


FIG. 6A

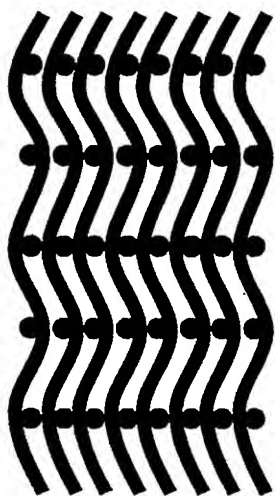
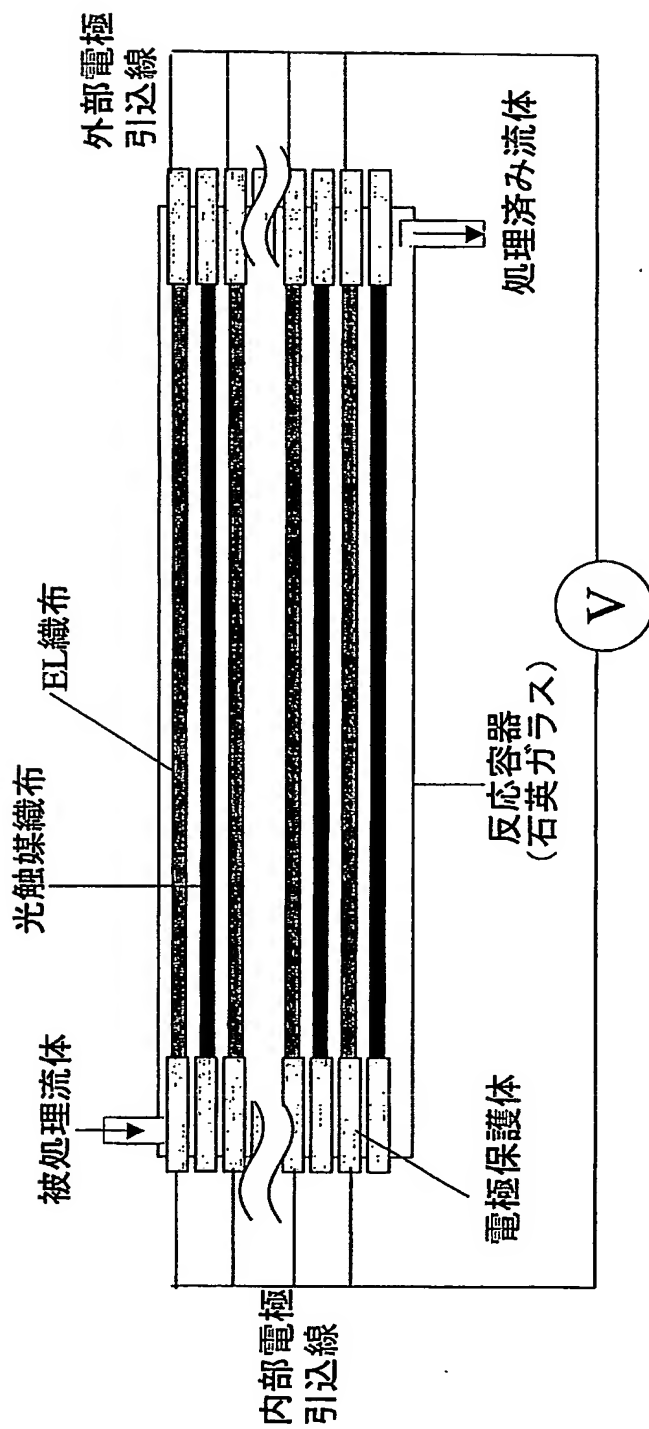


FIG. 6B

FIG. 7



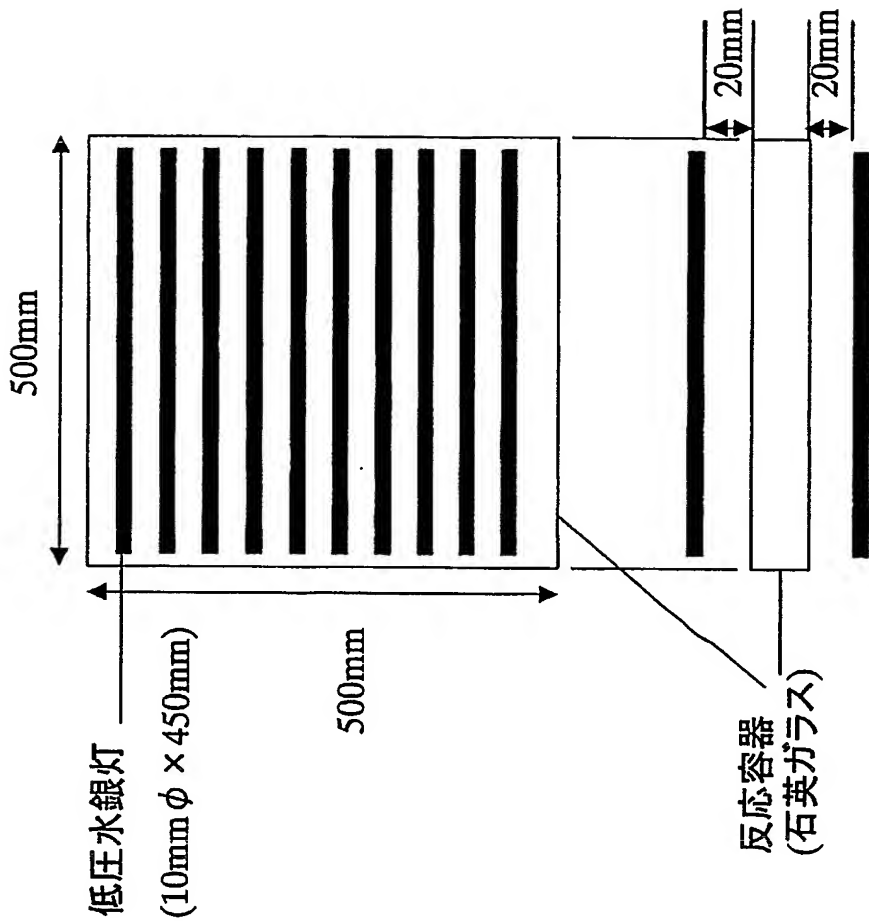
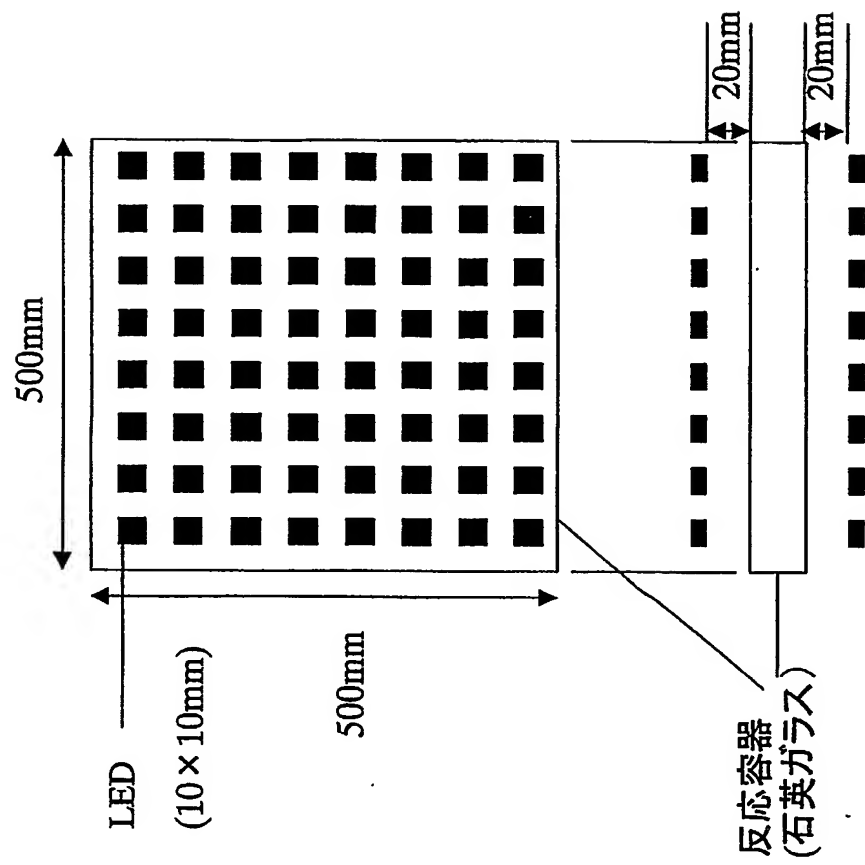


FIG. 8

FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H05B33/14, B01J35/02, C09K11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-235376 A (Yazaki Corp.), 05 September, 1995 (05.09.95), Par. Nos. [0017] to [0021]; Fig. 1 (Family: none)	1-4, 7
Y	US 5670839 A (Sharp Kabushiki Kaisha), 23 September, 1997 (23.09.97), Column 1, lines 8 to 12; column 3, line 41 to column 4, line 56; Fig. 1; column 5, lines 59 to 63; Fig. 5 & JP 7-335382 A 22 December, 1995 (22.12.95), Par. Nos. [0001], [0015] to [0019]; Fig. 1; Par. No. [0027]; Fig. 5	1-4, 8, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 January, 2005 (25.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017677

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-262789 A (Toto Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), Par. No. [0009]; Fig. 1; Par. Nos. [0027] to [0028]; Figs. 9, 12 (Family: none)	3, 5
Y	JP 2001-259434 A (Konica Corp.), 25 September, 2001 (25.09.01), Claims (Family: none)	3, 5
Y	JP 2002-85533 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 26 March, 2002 (26.03.02), Par. Nos. [0018] to [0020], [0024] (Family: none)	6
Y	US 2002/0006865 A1 (KABISHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO), 17 January, 2002 (17.01.02), Par. Nos. [0023] to [0026] & JP 2002-95976 A 02 April, 2002 (02.04.02), Par. Nos. [0015] to [0018]	6
Y	JP 2002-265937 A (OSRAM SYLVANIA INC.), 18 September, 2002 (18.09.02), Par. No. [0003] & US 2003/0057399 A1 27 May, 2003 (27.05.03), Par. No. [0004]	7
Y	JP 2002-231151 A (Hitachi, Ltd.), 16 August, 2002 (16.08.02), Par. Nos. [0028], [0054], [0061] & US 2003/0164670 A1 04 September, 2003 (04.09.03), Par. Nos. [0044], [0079], [0096]	8-11
Y	JP 2002-542373 A (HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS SEELZE GMBH), 10 December, 2002 (10.12.02), Par. Nos. [0012], [0043] & WO 00/63317 A2	8-10
Y	JP 2003-249373 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 September, 2003 (05.09.03), Claims; Par. Nos. [0013], [0015] to [0017] (Family: none)	12

International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)).
Int Cl⁷ H05B 33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ H05B 33/14
B01J 35/02
C09K 11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996
日本国公開実用新案公報 1971-2004
日本国登録実用新案公報 1994-2004
日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP7-235376 A (矢崎総業株式会社) 1995. 09. 05, 【0017】 - 【0021】, 第1図 (ファミリーなし)	1-4, 7
Y	US5670839 A (Sharp Kabushiki Kaisha) 1997. 9. 23, 第1欄第8行-12行, 第3 欄第41行-第4欄第56行, 第1図, 第5欄第59行-63行, 第 5図 & JP7-335382 A, 1995. 12. 22, 【0001】, 【0015】 - 【0019】, 第1図, 【002 7】, 第5図	1-4, 8, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 01. 2005

国際調査報告の発送日

08. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森 竜介

2 V 3 4 9 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP10-262789 A (東陶機器株式会社) 1998. 10. 06, 【0009】, 第1図, 【0027】-【0028】, 第9図, 第12図 (ファミリーなし)	3, 5
Y	JP2001-259434 A (コニカ株式会社) 2001. 9. 25, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	3, 5
Y	JP2002-85533 A (三菱製紙株式会社) 2002. 03. 26, 【0018】-【0020】, 【0024】 (ファミリーなし)	6
Y	US2002/0006865 A1 (KABUSHIKI K AISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 2002. 01. 17, 【0023】-【0026】 &JP2002-95976 A 2002. 04. 02, 【0015】-【0018】	6
Y	JP2002-265937 A (オスラム・シルバニア・イン コーポレイテッド) 2002. 09. 18, 【0003】 &US2003/0057399 A1 2003. 05. 27, 【0004】	7
Y	JP2002-231151 A (株式会社日立製作所) 2002. 08. 16, 【0028】, 【0054】, 【0061】 &US2003/0164670 A1 2003. 09. 04, 【0044】, 【0079】, 【0096】	8-11
Y	JP2002-542373 A (ハネウエル・スペシャルティ・ ケミカルズ・ゼールツェ・ゲーエムベーハー) 2002. 12. 10, 【0012】, 【0043】 &WO 00/63317 A2	8-10
Y	JP2003-249373 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 09. 05, 【特許請求の範囲】, 【0013】, 【0015】-【0017】 (ファミリーなし)	12
Y	JP10-141044 A (ホーヤ株式会社) 1998. 05. 26, 【0042】-【0049】, 【0088】 , 図1-図8 &US6468428 B1 2002. 10. 22	13, 14